

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-274663

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)11月11日

C 04 B 35/48

C-7412-4G

審査請求 未請求 請求項の数 23 (全8頁)

⑬ 発明の名称 ジルコニアセラミック材料用組成物

⑭ 特 願 昭63-98479

⑮ 出 願 昭63(1988)4月22日

優先権主張 ⑯ 1987年4月22日 ⑰ イギリス(GB) ⑱ 8709515

⑲ 発 明 者 テレンス アーサー イギリス国 クリーブランド, ストックトン オン テイ  
エガートン  
⑲ 発 明 者 ケビン アンソニー イギリス国 カウンティ ダーラム, ダーリントン, ホー  
フォーサーギル トン, ハットン アベニュー 85  
⑲ 発 明 者 グラハム ポール ド イギリス国 クリーブランド, ストックトン オン テイ  
ランスフィールド  
⑲ 出 願 人 チオクサイド グルー イギリス国ダブリュ14 0 キューエル ロンドン, ハンマ  
ブ ピーエルシー  
⑲ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ジルコニアセラミック材料用組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) チタン及び(又は)アルミニウムの含水酸化物及び、イットリウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム又はセリウムの少なくとも一種の含水酸化物で被覆された粒状ジルコニアからなる、セラミック材料の製造に用いるのに適した組成物。

(2) チタン及び(又は)アルミニウムの含水酸化物がばらばらな内部被覆層として存在する請求項1に記載の組成物。

(3) 粒状ジルコニアが、チタン及び(又は)アルミニウムの混合含水酸化物及び少なくとも一種の他の規定した含水酸化物の層で被覆されている請求項1に記載の組成物。

(4) 粒状ジルコニアが、それら粒子の大部分が $0.5\mu$ に等しいか又はそれより小さな直径を有するような粒径を有する請求項1～3のいずれか

1項に記載の組成物。

(5) 直径が $0.2\mu$ より小さい請求項4に記載の組成物。

(6) イットリウムの含水酸化物が、ジルコニアのモル数に基づいて $Y_2O_3$ として表して1.00～7.00モル%の量で存在する請求項1～5のいずれか1項に記載の組成物。

(7) イットリウムの量が1.5～5モル%の $Y_2O_3$ になる請求項6に記載の組成物。

(8) カルシウム、マグネシウム又はストロンチウムの含水酸化物が、ジルコニアのモル数に基づいて酸化物として4～14モル%の量で存在する請求項1～5のいずれか1項に記載の組成物。

(9) 量が6～12モル%である請求項8に記載の組成物。

(10) セリウムの含水酸化物が、ジルコニアのモル数に基づいて2～18モル%の $CeO_2$ になる量で存在する請求項1～5のいずれか1項に記載の組成物。

(11) 量が6～12モル%の $CeO_2$ になる量であ

る請求項10に記載の組成物。

(12) イットリウムの含水酸化物が、ジルコニアのモル数に基づいて $Y_2O_3$ として5～10モル%の量で存在する請求項1～5のいずれか1項に記載の組成物。

(13) 量が6～9モル%である請求項12に記載の組成物。

(14) カルシウム、マグネシウム又はストロンチウムの含水酸化物が、ジルコニアのモル数に基づいて酸化物として8～25モル%の量で存在する請求項1～5のいずれか1項に記載の組成物。

(15) 量が12～20モル%である請求項14に記載の組成物。

(16) セリウムの含水酸化物がジルコニアのモル数に基づいて $CeO_2$ として14モル%より多い量で存在する請求項1～5のいずれか1項に記載の組成物。

(17) 量が $CeO_2$ として18モル%より多い請求項16に記載の組成物。

(18) チタンの含水酸化物及び(又は)アルミニ

(22) 請求項1～19のいずれか1項に記載の組成物、又は請求項20又は21の方法により得られた組成物を焼成することによるセラミック物体の製造方法。

(23) 請求項22に記載の方法により製造されたセラミック物体。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は安定化した金属酸化物に関し、特に含水金属酸化物で被覆することにより安定化された金属酸化物に関する。

#### 〔従来の技術〕

ジルコニウム酸化物は、セラミック材料の製造に用いられており、そのような製造中、酸化物は加熱され、その間に酸化物の結晶形態は、酸化物が加熱される温度により正常な室温単斜晶系から正方晶系及び立方晶系へ変化する。正常な条件下では、単斜晶系の純粋なジルコニアだけが室温で安定であり、正方晶系又は立方晶系の形態のものを安定化する工程がとられない限り、それらは冷

ウムの含水酸化物が、ジルコニアのモル数に基づいて $TiO_2$ 及び(又は) $Al_2O_3$ として0.2～15モル%の量で存在する請求項1～17のいずれか1項に記載の組成物。

(19) 量が0.5～2モル%である請求項18に記載の組成物。

(20) 水性分散物の形の粒状ジルコニアを、チタン及び(又は)アルミニウムの水溶性加水分解性塩と混合し、チタン及び(又は)アルミニウムの含水酸化物を前記粒子上に沈殿させ、それと一緒にイットリウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム又はセリウムの加水分解性塩を混合し、その含水酸化物を前記ジルコニアの粒子上に沈殿させることからなる、セラミック材料の製造に用いるのに適した組成物の製造方法。

(21) チタン及び(又は)アルミニウムの加水分解性塩をジルコニアの水性分散物と混合し、チタン及び(又は)アルミニウムの含水酸化物を、他の水溶性加水分解性塩を添加する前に粒状ジルコニア上に沈殿させる請求項20に記載の方法。

却で単斜晶系へ戻る。

これらの高温正方晶系及び立方晶系の結晶形態をもつものが少なくとも幾らか存在することは、セラミックにとって一層望ましく、これらの結晶形態の室温での安定性を改良するための工程が従来とられてきた。それらの工程は、ジルコニアと安定化剤とを混合することを含んでおり、その安定化剤はそのドーパした酸化物を加熱した時、ジルコニア中に配合されることになり、それを室温へ冷却した時に形成される結晶に安定化効果を及ぼす。

そのような安定化又は部分的に安定化した組成物は、主要なジルコニア粉末と酸化イットリウム粉末の如き安定化剤とを混合し、その混合物をか焼し、粉砕して適当な粒径の安定化セラミック材料を形成することにより、ジルコニアから形成されてきた。別法として、含水ジルコニアと含水イットリアを水溶液から共沈させ、よく混ざり合った含水酸化物(hydrous oxide)を形成し、それを次にか焼してから粉砕し、混合した酸化物セ

ラミック組成物を得ることにより、ジルコニアと酸化イットリウムとの混合物が形成されてきた。これらの安定化組成物の製造方法は、か焼及び粉碎を必要とする点で非常にエネルギーを消費し、更に、過度の結晶成長及び(又は)得られた粉末の純度の低下をもたらすことがある。

もし安定化ジルコニアを、このような従来の欠点を実質的に少なくすることができる別の方法によって得ることができるならば望ましいことが認識されてきた。

〔本発明についての記述〕

本発明によれば、セラミック材料を製造するのに用いるのに適した組成物は、チタン及び(又は)アルミニウムの含水酸化物と、イットリウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム又はセリウムの少なくとも一種類の含水酸化物とで被覆した粒状ジルコニアからなる。

本発明による被覆ジルコニアは、セラミック物体を形成するための焼成で、安定化されたジルコニアへ転移する。

ある情況下では、完全安定化、即ち生成物を可能な最高の程度まで安定化すると同様に、ジルコニアの部分的安定化が望ましいことは本明細書を読むことにより明らかになるであろう。一般的に言って、部分的に安定化した生成物のためには、被覆として存在する含水酸化物の量は、完全に安定化された生成物のために必要な量よりも少なくなるであろう。特に望ましい安定化度は、ジルコニアの主たる相が正方晶系である物体に相当する。そのような生成物は正方晶系ジルコニア多結晶(TZP)と呼ばれている。

部分的に安定化した粒状ジルコニアのためには、存在するイットリウムの含水酸化物の量は、ジルコニアのモル数に基づいて $Y_2O_3$ として表して1～7モル%であるのが有用であることが見出されている。部分的に安定化した生成物のために一層好ましいのは、イットリウムの含水酸化物の量がジルコニアのモル数に基づいて1.5～5モル%の $Y_2O_3$ になっていることである。含水金属酸化物がカルシウム、マグネシウム又はストロンチウ

生成物を製造する方法により、チタン及び(又は)アルミニウムの含水酸化物は他の含水酸化物(一種類又は多種類)の外側層又は被覆によって取り巻かれた含水チタニア及び(又は)含水アルミナのばらばらな内部層として存在していてもよく、別法として生成物は、粒状ジルコニアで、それら粒子が混合含水チタニア及び(又は)含水アルミナと、規定した他の含水酸化物(一種類又は多種類)との層で被覆されている粒状ジルコニアからなっているともよい。

特に有用な生成物は、粒子の大部分が $0.5\mu$ に等しいか又はそれより小さな粒径、好ましくは $0.2\mu$ より小さな直径を有するような粒径を有するジルコニアからなる。

被覆として用いられるイットリウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム又はセリウムの含水酸化物の量は、二つの因子に依存する。第一に、用いられる実際の量は、付着される粒状金属酸化物に依存する。その量は、焼成したジルコニアに賦与したい安定化度にも依存する。

ムの含水酸化物である場合、部分的に安定化した生成物のためには、酸化物の量は、一般的に言って、ジルコニアのモル数に基づいて酸化物として4～14モル%であるのが好ましい。部分的に安定化した生成物にとって好ましい、カルシウム、マグネシウム又はストロンチウムの含水酸化物の量は、ジルコニアのモル数に基づいて酸化物として6～12モル%である。含水金属酸化物がセリウムの含水酸化物である場合、部分的に安定化した生成物のためには、含水酸化物の量は一般的に言って、ジルコニアのモル数に基づいて $CeO_2$ として表して2～18モル%であるのが望ましい。部分的に安定化した生成物にとって好ましい、セリウムの含水酸化物の量は、ジルコニアのモル数に基づいて $CeO_2$ として表して6～12モル%である。

処理した生成物がその結晶構造に関してできるだけ完全に安定化されているようにするためには、イットリウムの含水酸化物の量はジルコニアのモル数に基づいて $Y_2O_3$ として5～10モル%であるのが望ましく、好ましくは6～9モル%である。

同様に、完全に安定化した処理ジルコニアを生成させるためにはカルシウム、マグネシウム又はストロンチウムの含水酸化物の量は、ジルコニアのモル数に基づいて酸化物として8~25モル%、好ましくは12~20モル%である。セリウムの含水酸化物を、完全に安定化したジルコニアを生成させるために用いるためには、セリウムの含水酸化物の量はジルコニアのモル数に基づいて $\text{CeO}_2$ として表して14モル%より多く、好ましくは18モル%より多い。

勿論、含水チタニア及び(又は)含水アルミナの他に、イットリウム、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム又はセリウムの金属酸化物から選択された二種類以上の異なった金属酸化物を付着させることができるが、この場合には、付着した総計量は必ずしも個々の含水金属酸化物のための量を越える必要はない。

チタン及び(又は)アルミニウムの含水酸化物の、ばらばらな遊離した被覆として又は他の含水金属酸化物と一緒に付着された量は、一般的に言って、

四塩化ジルコニウムと反応させるために酸素を加熱する好ましい方法は、一般に、所謂電気プラズマを発生するのに適当な電圧及び電流で電力を供給した二つの電極間の電気アーク中に酸素を通すことである。粒状ジルコニアを製造するこの方式は、生成物が直接酸化物形で得られること、及び、被覆で処理する前に必要なその生成物の強力な粉碎を行なうことなく、できるだけ結晶粒径に近い生成物の粒径が得られるように、酸化工程を調節することができるという点で、利点を有する。

本発明の生成物は、種々の含水酸化物をジルコニアの粒子の表面に被覆として付着させるようなやり方で、粒状ジルコニアを処理することにより得られる。被覆操作は、最初に酸化ジルコニウム粒子を水中に分散させる湿式処理法として行なうのが好ましい。この分散は、分散剤を何等必要とすることなく、直接ジルコニアの粒子と水とを混合することにより行なうことができることが判明している。このことは、分散剤の成分による生成物の不必要な汚染を避けることができるので、推

ジルコニアのモル数に基づいて $\text{TiO}_2$ 又は $\text{Al}_2\text{O}_3$ として表して0.2~15モル%、好ましくは0.3~5モル%、最も好ましくは0.5~0.2モル%である。含水チタニアと含水アルミナとが両方が存在する場合、その量はジルコニアのモル数に基づいて $\text{TiO}_2$ 及び $\text{Al}_2\text{O}_3$ として表して通常0.2~5モル%、好ましくは0.5~2モル%である。

本発明に従って、セラミックとして用いるための材料の基本組成物を形成するために用いられる粒状酸化ジルコニウムは、蒸発させたジルコニウム化合物の蒸気相酸化・加水分解によって形成されるのが好ましい。蒸気状態で酸化又は加水分解することができる典型的なジルコニウム化合物は、ジルコニウムハロゲン化物、特に四塩化ジルコニウム及びジルコニウムアルコキシドである。これは通常ジルコニウム化合物と過剰の加熱酸素又は水蒸気とを、四塩化ジルコニウムの酸化又は加水分解が行なわれるような条件下で混合することにより行なわれ、ガス流から冷却及び分離することにより直接希望の粒径のジルコニアが得られる。

要できる。一般的に言って、ジルコニウムハロゲン化物を気相酸化することにより得られる酸化ジルコニウムは水と混合物した時、高度に酸性であり、ジルコニアの粒子の正確な形態により、1位の分散pHを生ずることができ、高度に酸性の分散物であることを示している。

上述の如く、ジルコニア粒子の水中への分散は、得られた分散物が400g/lまでの濃度でジルコニアを含有するような量で通常水と攪拌することにより行なわれる。通常ジルコニアの量は50 g/lのジルコニア以上であり、実際に用いるのに便利な濃度は、200g/lのジルコニアである。しかし、例えば、もし望むならば、サンドミル(sand mill)中で粉碎することにより分散度をよくすることができる。

粒状ジルコニアの水溶性分散物に、チタン及び(又は)アルミニウムの水溶性加水分解性塩を、被覆として必要な量の含水酸化物を加水分解で生ずるのに充分な量で添加する。用いることができる典型的な水溶性塩は硫酸チタニル、硫酸チタニル

アルミニウム、硫酸アルミニウム及び硝酸アルミニウムである。酸化ジルコニウムの粒子上への含水酸化物の沈殿は、溶液のpHを、含水酸化物を付着させるのに十分なアルカリ性の値まで上昇させることにより行なわれ、pHを含水酸化物を付着させるために上昇させるこの処理は、もし望むならば、規定した他の一種類以上の含水酸化物を付着させるのに用いられる他の水溶性化合物を添加する前に行なってもよい。しかし、酸化ジルコニウム粒子上への含水チタニア及び(又は)含水アルミナ被覆の付着を、他の加水分解性金属化合物をその水性分散物と混合してしまうまで遅らせるのが好ましいが、含水チタニア及び(又は)含水アルミナの源を、酸化ジルコニウム粒子の水性分散物と、その分散物とそれら他の加水分解性金属化合物とを混合する前に混合するのが好ましい。

上述の如く、チタン及び(又は)アルミニウムの水溶性加水分解性化合物と、粒状酸化ジルコニウムの水性分散物と混合した後、その水性分散物へ、イットリウム、カルシウム、マグネシウム、スト

ロンチウム又はセリウムの水溶性加水分解性化合物又はそのような化合物の二種類以上を、特別な規定した金属の含水酸化物を必要な量導入するのに適切な量で添加する。用いることのできる典型的なイットリウムの加水分解性化合物は、塩化イットリウム、硝酸イットリウム及び硫酸イットリウムである。用いることができる他の金属の典型的水溶性塩は、その特定な金属に依存するが、塩化物、硝酸塩、幾つかの硫酸塩及び酢酸塩が含まれる。用いることができる他のイットリウム源は、酸化イットリウムを適当な酸に溶解することにより調製され、その溶液を分離することなく用いる。

ジルコニア粒子の水性分散物と加水分解性金属化合物とを混合する適当な手段を、種々の温度で用いることができるが、被覆工程は10℃～70℃の温度で行なうのが好ましい。

酸化ジルコニウムの水性分散物と種々の薬品を混合した後、分散物のpHを各含水酸化物被覆を沈殿させるのに十分な値まで上昇させる。pHを

上げなければならない実際の水準は、付着すべき特定の含水酸化物に依存し、例えば、酸化物がイットリウムの含水酸化物である場合には、水性分散物のpHを、加水分解性金属化合物からの含水酸化物の沈殿を行なわせるための7～9の範囲内の値まで上昇させれば充分である。沈殿させるべき含水金属酸化物がカルシウム、マグネシウム又はストロンチウムである場合、これを行なうのに適当なpHは8～12の範囲内にあることが判明している。沈殿させるべき含水金属酸化物がセリウムである場合、これを行なうのに適切なpHは2～9の範囲内にあることが判明している。

酸性水性分散物の中和及びpHの増加は、その水性分散物に適当なアルカリを添加することにより行なわれるのが好ましい。アルカリが水酸化アンモニウムであるのが最も好ましい。何故ならこれは溶液中に有害な金属イオンを導入することがなく、使用済みアンモニアは加熱することにより除去することができるからである。チタン及び(又は)アルミニウムの含水酸化物を付着するために

は、水酸化アンモニウムの添加が非常に適しており、イットリウム又はセリウムの含水酸化物を約9以下のpHで付着させる場合にも用いることができる。しかし、他の含水金属酸化物を付着させようとする場合、一層強いアルカリが必要であり、通常水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムの如き、アルカリ金属水酸化物が必要である。しかしそのようなアルカリ金属水酸化物が用いられる場合、生成物を適切に洗浄し、汚染性アルカリ金属イオンを全て除去することが必要である。通常得られる生成物は、 $M_2O$ として表して0.01%より多くの水準のアルカリ金属不純物を含むべきではない。

含水酸化物被覆を付着させた後、生成物をろ過により分離し、必要に応じて洗浄し、乾燥する。もし必要ならば、乾燥した生成物を粉砕して処理中に生じた凝集物を全て除くようにしてもよい。

粉末生成物は、焼成により成形セラミック物体を製造するのに用いるのに非常に適している。安定化剤が被覆として存在させた生成物は、安定化剤がよく分布し且つよく混合されたものを与

え、焼成によりジルコニア中にその安定化剤をよく配合させることができる。

被覆したジルコニア化合物をセラミック物体を製造する際に最も有用であるようにするためには、その材料中の不純物としてのシリカの量は、粒状材料中  $ZrO_2$  の重量に基づき 0.03 重量%  $SiO_2$  より少ないのがよいことが判明している。

本発明を次の実施例で例示する。

#### 実施例 1

四塩化ジルコニウムの気相酸化により製造された直径約  $0.1\mu$  の酸化ジルコニウム粒子を、 $100g/l$  の濃度で水中に分散させた。残留  $Zr-Cl$  基と水との反応との結果として、得られた分散物は 1 より小さい pH 値をもっていた。

分散物を  $50^\circ C$  に加熱し、硫酸チタニル ( $35g/l$  の  $TiO_2$  に相当する量で含む) 水溶液を、固形物について  $TiO_2$  として 1 重量% ( $\%w/w$ ) の量で含水チタニアを導入するのに十分な量で分散物へ添加した。得られた分散物に、次に塩化イットリウムの ( $186g/l$  の  $Y_2O_3$  に相当する量で含む) 水溶液

$^\circ C$  の温度で焼成し、冷却した後、その物体は無傷のままであることが判明した。そのような酸化イットリウムの添加を行なわないと、セラミック物体は、焼成後の冷却中、ひどく亀裂を生じた。

イットリア・ジルコニア被覆粉末の品質を次のようにして調べた。その粉末を  $30MPa$  (メガパスカル) で約  $3cm$  の直径の 15 個の円盤へ一端閉鎖型プレスにより成形した。円盤を  $1450^\circ C$  で 1 時間又はそれ以上焼成した。未研磨円盤の強度 (破壊モジュラス) を 3 点二軸試験により測定し、それから  $993MPa$  (標準偏差 15%) の平均値が導かれた。円盤の密度を水銀気孔率測定器により測定し、 $5.95g/cm^3$  の平均値が得られた。これは理論密度の 98% である。

#### 実施例 2

実施例 1 に記載したのと同様なやり方で、イットリア被覆ジルコニア粉末の試料を調製した。但し塩化イットリウムの ( $186g/l$  の  $Y_2O_3$  に相当する量で含む) 水溶液を、固形物について 4.7 重量% の  $Y_2O_3$  を導入するのに十分な量で添加した。

を、固形物について 5.6 重量% の  $Y_2O_3$  を導入するのに十分な量で添加した。10 重量% の水酸化アンモニウム溶液を用いて、pH を 45 分間で 8.0 の値まで上昇させ、そして次にその分散物を  $50^\circ C$  の温度で更に 30 分間攪拌した。スラリーは比較的短い時間でろ過することができ、ろ液を洗浄し、乾燥し、そして  $1cm \times 1cm$  の大きさをもつ円柱状ジルコニア粉砕媒体を用いたボールミルで、イソプロピルアルコール中  $300g/l$  の濃度として 18 時間粉砕した。粉砕媒体を網で除去し、アルコールを水浴上で蒸発させた。

生成物の分析により、粒子上の被覆として含水酸化物の形で、5.3 重量% の  $Y_2O_3$  及び 0.8 重量% の  $TiO_2$  に相当するものが存在していることが示された。生成物の高倍率電子顕微鏡をとって見ると、それらは、含水酸化物の殆んどが被覆として酸化ジルコニウムの粒子上に存在し、粒子間の主要形態として析出したものは極めてわずかであったことを示していた。

生成物を成形セラミック物体へ成形し、約 1450

生成物の分析により、粒子上の被覆として含水酸化物の形で、4.5 重量% の  $Y_2O_3$  及び 0.8 重量% の  $TiO_2$  が存在していることが示された。

生成物を実施例 1 の如く試験すると、円盤は  $1064MPa$  (標準偏差 13%) の強度 (破壊モジュラス) をもっていた。

円盤の密度を測定し、 $5.91g/cm^3$  であることが判明した。これは理論密度の 98% である。

#### 実施例 3

実施例 1 に記載したのと同様なやり方で、イットリア被覆ジルコニア粉末の試料を調製したが、含水チタニアの被覆は用いなかった。その代り、ジルコニアの分散物を  $50^\circ C$  に加熱し、硫酸アルミニウムの ( $68g/l$  の  $Al_2O_3$  に相当する量で含む) 水溶液を、固形物について  $Al_2O_3$  として 1 重量% の量で含水アルミナを導入するのに十分な量でその分散物へ添加した。塩化イットリウムの水溶液を添加し、被覆されたジルコニアを、実施例 1 に記載の如く製造した。生成物は比較的短い時間でろ過することができた。

生成物の分析により、粒子上の被覆として含水酸化物の形で、5.2重量%の $Y_2O_3$ 及び0.9重量%の $Al_2O_3$ が存在していることが示された。

生成物を実施例1の如く試験すると、円盤は953MPa(標準偏差13%)の強度(破壊モジュラス)をもっていた。

円盤の密度を測定し、 $5.95g/cm^3$ であることが分かった。これは理論密度の98%である。

#### 実施例4

実施例3に記載したのと同様なやり方で、イットリア被覆ジルコニア粉末の試料を調製したが、但し塩化イットリウムの(186 g/lの $Y_2O_3$ に相当する量で含む)水溶液を、固形物について4.7重量%の $Y_2O_3$ を導入するのに十分な量で添加した。

生成物の分析により、粒子上の被覆として含水酸化物の形で、4.5重量%の $Y_2O_3$ 及び0.9重量%の $Al_2O_3$ が存在していることが示された。

生成物を実施例1の如く試験すると、円盤は1022MPa(標準偏差11%)の強度(破壊モジュラス)をもっていた。

そして $1cm \times 1cm$ の大きさをもつジルコニア粉砕媒体を用いたボールミルで、イソプロピルアルコール中300g/lの濃度として18時間粉砕した。粉砕媒体を網で除去し、アルコールを水浴上で蒸発させた。

生成物を実施例1の如く試験すると、円盤は812MPa(標準偏差3%)の強度(破壊モジュラス)をもっていた。

円盤の密度を測定し、 $8.01g/cm^3$ であることが分かった。これは理論密度の97%である。

上記データは正方晶系生成物であることを強く示唆している。このことは、生成物の97.4%が正方晶系であることを示しているX線回折研究により確認されている。円盤の焼結表面の電子顕微鏡検査により、平均粒径は $2\mu m$ より大きいことが示された。これは注目すべきことである。なぜならこれまで、上述の量(又はそれ以上14%まで)のセリアを含むジルコニアのための正方晶系相安定化は、せいぜい $2\mu m$ の平均粒径を有する焼結生成物についてしか得られないと考えられていた

円盤の密度を測定し、 $5.85g/cm^3$ であることが分かった。これは理論密度の97%である。

#### 実施例5

四塩化ジルコニウムの気相酸化により製造された直径約 $0.1\mu m$ の酸化ジルコニウム粒子を、150g/lの濃度で水中に分散させた。残留Zr-Cl基と水との反応との結果として、得られた分散物は1より小さいpH値をもっていた。

硫酸チタニルの(71g/lの $TiO_2$ に相当する量で含む)水溶液を、固形物について $TiO_2$ として1重量%( $g/g$ )の量で含水チタニアを導入するのに十分な量でその分散物へ添加した。得られた分散物に、次に硝酸第二セリウムアンモニウムの(8.7g/lの $CeO_2$ に相当する量で含む)水溶液を、固形物について12.3重量%の $CeO_2$ を導入するのに十分な量で添加した。10重量%の水酸化アンモニウム溶液を用いて、pHを、45分間で8.0の値まで上昇させ、そして次にその分散物を50℃の温度で更に30分間攪拌した。スラリーは比較的短い時間でろ過することができ、ろ液を洗浄し、乾燥し、

からである。添加チタニアを含むイットリア安定化ジルコニアは、イットリアだけを含むものと比較して、一層大きな粒径をもちながら、増大した強度を持っていることが知られている。従って、この例のセリア安定化ジルコニアの顕著な安定化は、被覆チタニアの存在によるものと考えられる。

#### 実施例6

実施例5に記載したのと同様なやり方で、セリア被覆ジルコニア粉末の試料を調製したが、含水チタニアの被覆は用いなかった。生成物をゆっくりろ過し、実施例1の如く試験した。円盤は312MPaの強度(破壊モジュラス)をもち、標準偏差は25%であった。円盤の密度を測定し、平均 $5.84g/cm^3$ であることが分かった。これは理論密度の94%であった。円盤の焼結表面の電子顕微鏡検査により、平均粒径は $2\mu m$ より大きいことが示された。X線回折研究により、それは93.7%が単斜晶系であることが示された。従って、その生成物は前の知識を確認させるものであった。被覆として含水チタニアが存在することは有利であること

は明らかであり、この例でそれを除いたことが、セリウムの含水酸化物の分布を悪くする結果になったと考えられる。

#### 実施例 7

実施例 1 に記載したのと同様なやり方で、イットリア被覆ジルコニア粉末の試料を調製したが、含水チタニアの被覆は用いなかった。生成物を非常にゆっくりろ過し、実施例 1 の如く試験し、円盤は 645 MPa の強度 (破壊モジュラス) をもっていた。円盤の密度は  $5.80 \text{ g/cm}^3$  で、これは理論値の 95% であった。被覆として含水チタニアが存在することは有利であることは明らかであり、この例ではそれを除いたことが、イットリウムの含水酸化物の分布を悪くする結果になったと考えられる。

#### 実施例 8

ここでは従来の方法を記述し、実施例 1 と実施例 2 の生成物との比較を示す。

酸化ジルコニウム粒子 ( $0.1 \mu$ ) を、5 重量% の酸化イットリウムと混合し、 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  の大きさをもつジルコニア粉砕媒体を用いたボールミルで、

イソプロピルアルコール中  $300 \text{ g/l}$  の濃度として 18 時間粉砕した。粉砕媒体を網で除去し、イソプロピルアルコールを水浴上で加熱することにより蒸発させた。実施例 1 に記載した如く、圧搾した円盤を作り、強度を試験し、267 MPa (標準偏差 31%) の焼成強度が得られた。

円盤の密度を水銀気孔率測定器により測定し、 $5.47 \text{ g/cm}^3$  の平均値が得られた。これは理論密度の 90% であった。

実施例 1 ~ 6 と、7 及び 8 の生成物の測定値の結果の間の差は大きく、本発明の生成物 (実施例 1 及び 2) は従来 of 生成物より優れていることを示している。

代 理 人 浅 村 皓